



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 38 145 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 D 11/00
C 08 F 226/06
// C09D 11/02,11/16

②① Aktenzeichen: 197 38 145.6
②② Anmeldetag: 1. 9. 97
②③ Offenlegungstag: 5. 3. 98

DE 197 38 145 A 1

③⑩ Unionspriorität:

8-232274	02.09.96	JP
8-232276	02.09.96	JP
8-233387	03.09.96	JP
8-233388	03.09.96	JP
8-303132	14.11.96	JP
8-303133	14.11.96	JP
8-303134	14.11.96	JP
8-303135	14.11.96	JP
8-323815	04.12.96	JP
9-4642	14.01.97	JP

⑦① Anmelder:

Mitsubishi Pencil K.K., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Patentanwälte MÜLLER & HOFFMANN, 81667
München

⑦② Erfinder:

Idogawa, Hiroyuki, Urawa, Saitama, JP; Ogiwara,
Yasuaki, Urawa, Saitama, JP; Iwara, Atsushi, Tano,
Gunma, JP; Sakurai, Kiyokazu, Kodama, Saitama, JP

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln, die als Ausgangsmaterial für Tinten verwendet werden kann, bei denen keine Ausfällungen auftreten und die lagerstabil sind. Außerdem wird eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Tintenstrahlschreibgerät und für Schreibutensilien, wie etwa Stifte, bereitgestellt, mit denen Bilder aufgezeichnet bzw. Schriftzeichen geschrieben und Linien gezogen werden können, die klar sind, bei Einwirkung von Wasser oder Schweiß nicht verwischen oder ausgelöscht werden und die eine so ausgezeichnete Lichteinheit besitzen, daß sich deren Qualität auch nach langer Zeit nicht verschlechtert. Diese Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln wird durch Mischen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffes mit einem Vinylmonomergemisch, das ein Vinylmonomer, das eine saure funktionelle Gruppe besitzt, enthält, und Emulsionscopolymerisation der obengenannten Mischung hergestellt.

DE 197 38 145 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 702 070/895

26/23

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten (Schreibtinten und Druckfarben) auf Wasserbasis, welche einen Grundstoff für Tinten darstellt, sowie eine Tintenzusammensetzung (Schreibtinten- und Druckfarbenzusammensetzung) auf Wasserbasis, mit der beim Schreiben kein Verwischen auftritt und die für Schreibgeräte, wie etwa Zeichenstifte und Kugelschreiber, oder für Tinten- und Farbstrahlschreibgeräte genutzt werden kann.

Stand der Technik

Farbstoffe und Pigmente sind als Farbkomponenten für Tinten auf Wasserbasis, die für Schreibgeräte, wie etwa Zeichenstifte auf Wasserbasis oder Kugelschreiber auf Wasserbasis, verwendet werden, bekannt.

Bei farbstoffhaltigen Tinten tritt das Problem auf, daß die geschriebenen Schriftzeichen oder die gezogenen Linien aufgrund der Wasserlöslichkeit der Farbstoffe bei Einwirkung von Schweiß oder Wasser verwischen oder ausgelöscht werden, so daß die geschriebenen Schriftzeichen oder die gezogenen Linien unkenntlich werden. Das heißt, sie besitzen eine schlechte Wasserbeständigkeit. Außerdem ist die Lichteichtheit der Farbstoffe selbst unbefriedigend, was zu dem Problem führt, daß sich die Qualität der geschriebenen Schriftzeichen oder der gezogenen Linien, über einen längeren Zeitraum betrachtet, verschlechtert.

Andererseits treten bei pigmenthaltigen Tinten zwar keine Probleme bezüglich der Wasserbeständigkeit und der Lichteichtheit auf, über einen längeren Zeitraum betrachtet flocken jedoch die Pigmente aus oder setzen sich ab, was z. B. zu problematischen Verklumpungen an den Stiftspitzen und zu verschlechterten Schreibeigenschaften führt. Außerdem müssen Pigmente in Tinten für Schreibgeräte fein verteilt sein, weshalb es schwierig ist, mehrere verschiedene Farbpigmente für eine vermehrte Zahl von Farben zu dispergieren.

Als übliche Tintenzusammensetzungen für Tintenstrahlschreibgeräte sind solche bekannt, die durch Auflösen wasserlöslicher saurer, basischer oder anderer Farbstoffe in wäßrigen Medien und Zugabe von Zusatzstoffen, wie etwa Feuchtigkeitsregulierern, pH-Reglern und Konservierungsmitteln hergestellt werden.

Diese Tintenzusammensetzungen weisen jedoch den Mangel auf, daß die bedruckten Bereiche verwischen können und so die Bilder unkenntlich werden, oder daß wegen der Wasserlöslichkeit der Farbstoffe die aufgezeichneten Bilder bei Einwirkung von Schweiß oder Wasser verwischen oder verschwinden, und daß durch ein Vermischen der Farben eine Farbtrübung eintritt. Grundsätzlich tritt bei wasserlöslichen Farbstoffen das Problem auf, daß sie nicht lichteich sind und sich daher die Bilder bei Lagerung der Ausdrucke über einen längeren Zeitraum verschlechtern. Außerdem haben diese Tintenzusammensetzungen den Nachteil, daß sich die physikalischen Eigenschaften dieser Tinten bei Lagerung über einen längeren Zeitraum oder bei wiederholtem Drucken verändern oder Niederschläge auftreten, durch die die Düsen verstopfen oder der Tintenfluß erheblich gestört wird, was zu einem minderwertigen Druckergebnis führt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Mit der Erfindung sollen die oben beschriebenen Mängel behoben und Probleme gelöst werden.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, eine Dispersionsflüssigkeit mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten (Schreibtinten und Druckfarben) auf Wasserbasis bereitzustellen, die eine ausreichende Farbtiefe aufweist, so daß sie als Grundstoff für stabile Tintenzusammensetzungen (Schreibtinten- und Druckfarbenzusammensetzungen), bei denen sich keine Niederschläge bilden, dienen kann.

Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für Schreibgeräte bereitzustellen, mit der deutliche Schriftzeichen geschrieben oder Linien gezogen werden können, welche bei Einwirkung von Wasser oder Schweiß weder verwischen, noch ausgelöscht werden, und welche eine so ausgezeichnete Lichteichtheit besitzen, daß sich deren Qualität auch über einen längeren Zeitraum hinweg nicht verschlechtert.

Es ist zudem eine Aufgabe der Erfindung, eine Tintenzusammensetzung für ein Tinten- oder Farbstrahlschreibgerät bereitzustellen, welche so klare Bilder liefert, daß die aufgezeichneten Bilder bei Einwirkung von Wasser oder Schweiß weder verwischen noch ausgelöscht werden und die bedruckten Bereiche nicht verschmieren, und welche eine so ausgezeichnete Lichteichtheit besitzt, daß die Bilder sich auch nach Lagerung der Ausdrucke über einen langen Zeitraum nicht verschlechtern und bei welcher die Farben nicht durch Vermischen trüb werden.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis bereitgestellt, die durch Emulsionspolymerisation eines Vinylmonomers, das eine saure funktionelle Gruppe besitzt und in dem ein wasserlöslicher basischer Farbstoff gelöst ist, in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes hergestellt wird.

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis bereitgestellt, die durch Lösen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffes in einem Vinylmonomergemisch, das 5 bis 90 Gew.-% eines Vinylmonomers, das eine Carboxygruppe als saure funktionelle Gruppe besitzt und eine Wasserlöslichkeit von 10 Gew.-% oder weniger aufweist, enthält, und durch Emulsionspolymerisation des obengenannten Vinylmonomergemisches in Gegenwart eines

polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes hergestellt wird.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis bereitgestellt, die durch Lösen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffs in einem Vinylmonomergemisch, das ein Vinylmonomer, das eine saure funktionelle Gruppe besitzt, sowie ein Vinylmonomer, das mindestens einen Substituenten ausgewählt aus Cyangruppen, Triazinringen und Fluorgruppen besitzt, enthält, und durch Emulsionspolymerisation des obengenannten Vinylmonomergemisches in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes hergestellt wird.

Gemäß einem zusätzlichen Aspekt der Erfindung wird eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis bereitgestellt, die durch Lösen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffs in einem Vinylmonomergemisch, das 5 bis 90 Gew.-% eines Vinylmonomers, das eine Carboxygruppe als saure funktionelle Gruppe besitzt und eine Wasserlöslichkeit von 10 Gew.-% oder weniger aufweist, sowie ein Vinylmonomer, das mindestens einen Substituenten ausgewählt aus Cyangruppen, Triazinringen und Fluorgruppen besitzt, enthält, und durch Emulsionspolymerisation des obengenannten Vinylmonomergemisches in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes hergestellt wird.

Die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis gemäß der Erfindung enthält gefärbte Harzfeinpartikel, die durch Emulsionspolymerisation eines Vinylmonomers, in dem zuvor ein wasserlöslicher basischer Farbstoff gelöst wurde, hergestellt werden. Demgemäß besitzt sie eine klare Farbe und es wird verhindert, daß die Harzfeinpartikel, über einen längeren Zeitraum betrachtet, koagulieren, sich absetzen oder ausfallen.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis bereitgestellt, die folgende Bestandteile enthält: die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis wie unter einem der obengenannten Punkte beschrieben, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel sowie Wasser. Vorzugsweise beträgt der Anteil der obengenannten Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis 3 bis 30 Gew.-% (angegeben als Harzfeststoffgehalt), der Gehalt an obengenanntem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel 5 bis 80 Gew.-% und der Wassergehalt 30 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Schreibgerät bereitgestellt, welche folgende Bestandteile enthält: die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis wie unter einem der obengenannten Punkte beschrieben, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel sowie Wasser. Vorzugsweise beträgt der Anteil der obengenannten Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis 3 bis 30 Gew.-% (angegeben als Harzfeststoffgehalt), der Gehalt an obengenanntem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel 5 bis 80 Gew.-% und der Wassergehalt 30 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung.

Mit der Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Schreibgerät gemäß der Erfindung können deutliche Schriftzeichen geschrieben oder scharfe Linien gezogen werden, die bei Einwirkung von Wasser oder Schweiß weder verwischen noch ausgelöscht werden, und in welchen die Farben nicht durch Vermischen trüb werden. Außerdem ist sie bezüglich der Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit so ausgezeichnet, daß sich die Qualität der geschriebenen Schriftzeichen oder der gezogenen Linien nicht verschlechtert, auch wenn jene für längere Zeit stehengelassen wird.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird eine Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Tintenstrahlschreibgerät (Tinten- oder Farbstrahlschreibgerät) bereitgestellt, die folgende Bestandteile enthält: die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis wie unter einem der obengenannten Punkte beschrieben, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel sowie Wasser. Vorzugsweise beträgt der Anteil der obengenannten Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis 3 bis 30 Gew.-% (angegeben als Harzfeststoffgehalt), der Gehalt an obigem wasserlöslichen Lösungsmittel 5 bis 80 Gew.-% und der Wassergehalt 30 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung.

Die Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Tintenstrahlschreibgerät gemäß der Erfindung besitzt eine ausgezeichnete Stabilität. Außerdem werden bei einer Tintenstrahlauzeichnung unter Verwendung dieser Tintenzusammensetzung klare Bilder erhalten, die an den bedruckten Stellen nicht verwischen. Außerdem besitzen diese Bilder hierdurch eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung sowie das Ziel, die Art und die Verwendungsmöglichkeiten der Erfindung werden dem Fachmann anhand der nachfolgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen näher erläutert.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

Die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis gemäß der Erfindung wird durch Emulsionscopolymerisation eines Vinylmonomergemisches, das ein Vinylmonomer enthält, das eine Säuregruppe besitzt, und in dem ein wasserlöslicher basischer Farbstoff gelöst ist, unter Verwendung von Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat oder Wasserstoffperoxid als Polymerisationsstarter, wenn nötig in Kombination mit einem Reduktionsmittel, in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes hergestellt. Die so hergestellte Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis wird gewöhnlich in Form einer konzentrierten Lösung mit einem Harzfeststoffgehalt von 20 bis 50 Gew.-% erhalten.

Die in Form dieser konzentrierten Lösung erhaltene Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten

Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis wird mit Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel zur Einstellung des Harzfeststoffgehaltes auf 3 bis 30 Gew.-% verdünnt, wodurch die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis erhalten wird.

Die Auswahl des Vinylmonomers, das eine saure funktionelle Gruppe besitzt und das zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln verwendet wird, ist nicht begrenzt, solange es sich um ein Vinylmonomer handelt, das mindestens eine saure funktionelle Gruppe, wie etwa eine Carboxygruppe oder eine Sulfongruppe enthält. Hierzu zählen zum Beispiel Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 2-Methacryloyloxyethylphthalat ("Acryl Ester PA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 2-Methacryloyloxyethylhexahydrophthalat ("Acryl Ester HH", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), p-Styrenesulfonsäure und 2-Sulfoethylmethacrylat ("Acryl Ester SEM", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.).

Ein hydrophiles Monomer alleine, wie etwa ein Vinylmonomer mit einer sauren funktionellen Gruppe, kann in vielen Fällen nicht emulsionspolymerisiert werden. Daher wird vorzugsweise eine Mischung aus einem solchen Vinylmonomer mit einem hydrophoben Vinylmonomer emulsionspolymerisiert.

Die Auswahl des hydrophoben Vinylmonomers ist nicht begrenzt und beinhaltet zum Beispiel Acrylate (Acrylsäureester), wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat und n-Butylacrylat, Methacrylate, wie etwa Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat und n-Butylmethacrylat, sowie Styrene, wie etwa Styren und Methylstyren. Außerdem können bei der oben erläuterten Emulsionspolymerisation Monomere, die eine reaktive Quervernetzungsgruppe, wie etwa eine Epoxygruppe, eine Hydroxymethylamidgruppe oder eine Isocyanatgruppe besitzen, und/oder multifunktionelle Monomere mit zwei oder mehr Vinylgruppen zur Quervernetzung zugemischt werden.

Die Gegenwart des Vinylmonomers mit saurer funktioneller Gruppe steigert erheblich die Zumischbarkeit des wasserlöslichen basischen Farbstoffes zu dem Vinylmonomergemisch. Folglich können auf diese Weise tief gefärbte Harzfeinpartikel erhalten werden.

Die zugemischte Menge an Vinylmonomer mit saurer funktioneller Gruppe beträgt bei der Emulsionspolymerisation vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vinylmonomere. Eine zu geringe Menge führt zu einer unzureichenden Zumischung des wasserlöslichen basischen Farbstoffes zu dem Vinylmonomer und zu einer unzureichenden Färbung der Harzfeinpartikel. Andererseits führt eine zu große Menge zu Komplikationen bei der Emulsionspolymerisation.

Acrylnitril und Methacrylnitril sind typische Beispiele für Vinylmonomere, die eine Cyangruppe besitzen und für die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln verwendet werden. Durch die Copolymerisation mit Vinylmonomeren, die eine Cyangruppe besitzen, zeigen die damit erhaltenen gefärbten Harzfeinpartikel eine klarere Farbe, wodurch eine Tinte für Schreibgeräte oder Tintenstrahlaufzeichnungen mit ausreichender Farbtiefe und Farbklarheit verfügbar wird, und wodurch die Lichtechtheit noch besser wird.

Die Menge an bei der Emulsionspolymerisation zugesetztem Vinylmonomer mit Cyangruppe beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vinylmonomere. Bei Verwendung einer zu geringen Menge können keine gefärbten Harzfeinpartikel mit verbesserten Farbeigenschaften, verbesserter Farbkonzentration und verbesserter Lichtechtheit erhalten werden. Andererseits führt die Verwendung einer zu großen Menge zu Komplikationen bei der Emulsionspolymerisation.

Bei der Emulsionspolymerisation gemäß der Erfindung können zusätzlich zu dem Vinylmonomer mit saurer funktioneller Gruppe und dem Vinylmonomer mit Cyangruppe weitere hydrophobe Vinylmonomere zugemischt werden und mit einem solchen Vinylmonomergemisch die Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Die Auswahl des hydrophoben Vinylmonomers ist nicht weiter begrenzt und beinhaltet zum Beispiel Acrylate, wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat und n-Butylacrylat, Methacrylate, wie etwa Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat und n-Butylmethacrylat, sowie Styrene, wie etwa Styren und Methylstyren.

Außerdem können bei der oben dargestellten Emulsionspolymerisation Monomere, die eine reaktive Quervernetzungsgruppe, wie etwa eine Epoxygruppe, eine Hydroxymethylamidgruppe oder eine Isocyanatgruppe besitzen, und/oder multifunktionelle Monomere mit zwei oder mehr Vinylgruppen zur Quervernetzung zugemischt werden.

Ein typisches Beispiel für ein Vinylmonomer, das einen Triazinring enthält und das zur Herstellung der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln gemäß der Erfindung verwendet werden kann, ist Triallylcyanurat. Die Copolymerisation mit dem Vinylmonomer, das einen Triazinring enthält, führt dazu, daß die erhaltenen gefärbten Harzfeinpartikel eine klarere Farbe zeigen. Hierdurch wird eine Tinte mit ausreichender Farbtiefe und Klarheit für Schreibgeräte oder für Tintenstrahlaufzeichnungen verfügbar und die Lichtechtheit noch verbessert.

Die Menge an bei der Emulsionspolymerisation zugemischtem Vinylmonomer mit Triazinring beträgt vorzugsweise 3 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vinylmonomere. Bei Verwendung einer zu geringen Menge dieses Vinylmonomers können keine gefärbten Harzfeinpartikel mit verbesserten Farbeigenschaften, verbesserter Farbkonzentration und verbesserter Lichtechtheit erhalten werden. Andererseits führt die Verwendung einer zu großen Menge dieser Substanz zu Komplikationen bei der Emulsionspolymerisation.

Bei der Emulsionspolymerisation gemäß der Erfindung können zusätzlich zu dem Vinylmonomer mit saurer funktioneller Gruppe und dem Vinylmonomer mit Triazinring weitere hydrophobe Vinylmonomere zugemischt werden und mit einem solchen Vinylmonomergemisch die Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Die Auswahl des hydrophoben Vinylmonomers ist nicht weiter begrenzt und beinhaltet zum Beispiel Acrylate, wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat und n-Butylacrylat, Methacrylate, wie etwa Methylmetha-

crylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat und n-Butylmethacrylat, sowie Styrene, wie etwa Styren und Methylstyren.

Außerdem können bei der oben dargestellten Emulsionspolymerisation Monomere, die eine reaktive Quervernetzungsgruppe, wie etwa eine Epoxygruppe, eine Hydroxymethylamidgruppe oder eine Isocyanatgruppe besitzen, und/oder multifunktionelle Monomere mit zwei oder mehr Vinylgruppen zur Quervernetzung zugemischt werden.

Die Auswahl des Vinylmonomers mit Fluorgruppe zur Herstellung der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln gemäß der Erfindung ist nicht beschränkt und beinhaltet zum Beispiel Trifluor-ethylmethacrylat ("Acryl Ester 3FE", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) und Heptadecafluordecylmethacrylat ("Acryl Ester 17FE", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.).

Die Copolymerisation mit dem Vinylmonomer mit Fluorgruppe führt dazu, daß die erhaltenen gefärbten Harzfeinpartikel eine klarere Farbe zeigen. Hierdurch wird eine Tinte mit ausreichender Farbtiefe und Farbkларheit für Schreibgeräte oder für Tintenstrahlaufzeichnungen erhalten und die Lichtechtheit noch weiter verbessert.

Bei der Emulsionspolymerisation gemäß der Erfindung können zusätzlich zu dem Vinylmonomer mit saurer funktioneller Gruppe und dem Vinylmonomer mit Fluorgruppe weitere hydrophobe Vinylmonomere beigemischt werden und mit einem solchen Vinylmonomergemisch die Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Die Auswahl des verwendbaren hydrophoben Vinylmonomers ist nicht besonders beschränkt und beinhaltet zum Beispiel Acrylate, wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat und n-Butylacrylat, Methacrylate, wie etwa Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat und n-Butylmethacrylat, sowie Styrene, wie etwa Styren und Methylstyren.

Außerdem können bei der oben dargestellten Emulsionspolymerisation Monomere mit einer reaktiven Quervernetzungsgruppe, wie etwa einer Epoxygruppe, einer Hydroxymethylamidgruppe oder einer Isocyanatgruppe und/oder multifunktionelle Monomere mit zwei oder mehr Vinylgruppen zur Quervernetzung zugemischt werden.

Die Menge an zugemischtem Vinylmonomer mit Fluorgruppe beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Vinylmonomere. Bei Verwendung einer zu geringen Menge dieses Monomers können keine gefärbten Harzfeinpartikel mit verbesserten Farbeigenschaften, verbesserter Farbkonzentration und verbesserter Lichtechtheit erhalten werden.

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird in Form einer konzentrierten Lösung, die einen Harzfeststoffgehalt von 20 bis 50 Gew.-% aufweist, durch Lösen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffs in einem Vinylmonomergemisch, das 5 bis 90 Gew.-% eines Vinylmonomers, das mindestens eine Carboxygruppe besitzt und eine Wasserlöslichkeit von 10 Gew.-% oder geringer aufweist, enthält, und durch Emulsionspolymerisation des Vinylmonomergemisches unter Verwendung von Ammoniumpersulfat, Kaliumpersulfat oder Wasserstoffperoxid als Polymerisationsstarter, wenn nötig in Kombination mit einem Reduktionsmittel, in Gegenwart eines polymerisierbaren, oberflächenaktiven Stoffes hergestellt. Die Tintenzusammensetzung wird durch Verdünnen dieser konzentrierten Lösung mit Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel zur Einstellung des Harzfeststoffgehalts auf 3 bis 30 Gew.-% erhalten.

Das Vinylmonomer, das mindestens eine Carboxygruppe besitzt und zur Herstellung der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln gemäß dieser weiteren Ausführungsform der Erfindung verwendet wird, ist ein Vinylmonomer mit einer Wasserlöslichkeit von 10 Gew.-% oder geringer.

Dazu gehören zum Beispiel 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", Wasserlöslichkeit: 1,86 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 2-Methacryloyloxyethylmaleat ("Acryl Ester ML", Wasserlöslichkeit: 9, 17 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 2-Methacryloyloxyethylphthalat ("Acryl Ester PA", Wasserlöslichkeit: 0,08 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) und 2-Methacryloyloxyethylhexahydrophthalat ("Acryl Ester HH", Wasserlöslichkeit: 3,40 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.).

Durch die Verwendung eines Vinylmonomers mit mindestens einer Carboxygruppe und mit einer geringen Wasserlöslichkeit kann der Gehalt an saurem Monomer, das in dem Vinylmonomergemisch enthalten sein kann, erhöht werden. Daher kann eine sehr große Menge des wasserlöslichen basischen Farbstoffes dem Vinylmonomer beigemischt werden. Dies führt dazu, daß tiefgefärbte Harzfeinpartikel erhalten werden können. Die zugemischte Menge an Vinylmonomer mit einer oder mehreren Carboxygruppen beträgt vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Vinylmonomergemisches. Eine zu geringe zugemischte Menge dieses Monomers führt dazu, daß die Menge an wasserlöslichem basischen Farbstoff, die dem Vinylmonomer zugemischt werden kann, geringer wird und daher eine unzureichende Färbung der Harzfeinpartikel erfolgt. Andererseits führt eine zu große Menge dieses Monomers zu Komplikationen bei der Emulsionspolymerisation.

Bei der Emulsionspolymerisation gemäß der Erfindung können zusätzlich zu den Carboxygruppen enthaltenen Vinylmonomeren weitere hydrophobe Vinylmonomere beigemischt werden und die Emulsionspolymerisation mit einem solchen Vinylmonomergemisch durchgeführt werden.

Die Auswahl des hydrophoben Vinylmonomers ist nicht besonders beschränkt und beinhaltet zum Beispiel Acrylate, wie etwa Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat und n-Butylacrylat, Methacrylate, wie etwa Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat und n-Butylmethacrylat, sowie Styrene, wie etwa Styren und Methylstyren.

Außerdem können bei der oben erläuterten Emulsionspolymerisation Monomere, die eine reaktive Quervernetzungsgruppe, wie etwa eine Epoxygruppe, eine Hydroxymethylamidgruppe oder eine Isocyanatgruppe enthalten, und/oder multifunktionelle Monomere mit zwei oder mehr Vinylgruppen zur Quervernetzung zuge-

mischt werden.

Die Auswahl des für die Herstellung der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln gemäß der Erfindung verwendeten wasserlöslichen basischen Farbstoffs ist nicht begrenzt und beinhaltet zum Beispiel "AIZEN CATHILON YELLOW 7GLH" (CI BASIC YELLOW 21), hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd. "BASACRYL GOLDEN YELLOW X-GFL" (CI BASIC YELLOW 28), hergestellt von BASF Co., Ltd. "AIZEN CATHILON RED BLH 200%" (CI BASIC RED 39), hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd. "BASACRYL BRILLIANT RED G" (CI BASIC RED 52), hergestellt von BASF Co., Ltd. "AIZEN CATHILON PURE BLUE 5GH 200%" (CI BASIC BLUE 3), hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd. und "BASACRYL BLUE X-3GL" (CI BASIC BLUE 41), hergestellt von BASF Co., Ltd. Die Menge an bei der Emulsionspolymerisation zugegebenem Farbstoff liegt im Bereich von 0,2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren.

Bei der Emulsionspolymerisation gemäß der Erfindung wird gewöhnlich ein oberflächenaktiver Stoff verwendet. Die Auswahl des oberflächenaktiven Stoffes ist nicht beschränkt. Vorzugsweise handelt es sich jedoch um einen polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoff.

Der polymerisierbare oberflächenaktive Stoff ist ein anionischer oder nichtionischer oberflächenaktiver Stoff, wie zum Beispiel Adekalia Soap NE-10, NE-20, NE-30, NE-40 und SE-10N, jeweils hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd., Latemul S-180, S-180A und S-120A, jeweils hergestellt von Kao Corporation, und Elemiol JS-2, hergestellt von Sanyo Kasei Ind. Co., Ltd. Diese Stoffe können alleine oder in Kombination von zwei oder mehreren dieser Stoffe verwendet werden. Die eingesetzte Menge an oberflächenaktivem Stoff beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Vinylmonomere.

Die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln gemäß der Erfindung enthält in dem Medium auf Wasserbasis — im Vergleich zu Lösungen, die bei Verwendung konventioneller oberflächenaktiver Stoffe erhalten werden — wenig oberflächenaktive Substanz, und besitzt daher eine hohe Oberflächenspannung (üblicherweise 40 dyn/cm [$4,0 \times 10^{-4}$ N/cm] oder mehr). Demgemäß ist es bei Verwendung dieser Dispersionsflüssigkeit für eine Tintenzusammensetzung für ein Tintenstrahlschreibgerät möglich, klare Bilder ohne Verwischungen an den bedruckten Stellen zu erhalten. Außerdem wird es so möglich eine wasserbeständige Schicht zu erhalten, in der die Bilder bei Einwirkung von Wasser oder Schweiß nicht verwischen oder ausgelöscht werden. Außerdem wird bei der Verwendung als Tinte für Schreibgeräte erreicht, daß die geschriebenen Schriftzeichen oder die gezogenen Linien bei Einwirkung von Wasser oder Schweiß weder verwischen noch ganz ausgelöscht werden und eine Schicht aus wasserbeständigen Zeichenlinien erhalten wird.

Wie zuvor beschrieben können die erfindungsgemäßen Tinten durch Verdünnen einer konzentrierten Lösung der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln mit einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel und Wasser erhalten werden.

Zu den für die Tintenzusammensetzung der Erfindung verwendbaren wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln gehören unter anderem Alkylenglykole, wie etwa Ethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 2,5-Hexandiol, 3-Methyl-1,3-butandiol, 2-Methylpentan-2,4-diol, 3-Methylpentan-1,3,5-triol, 1,2,3-Hexantriol und Glycerin, Polyalkylenglykole, wie etwa Polyethylenglykol und Polypropylenglykol, Glycerole, wie etwa Glycerol, Diglycerol und Triglycerol, niedrige Alkylether von Glykolen, wie etwa Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether und Diethylenglykolmono-n-butylether, Thiodiethanol, N-Methyl-2-pyrrolidon sowie 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on.

Der Gehalt an solchen Lösungsmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% und weiter vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung.

Zusätzlich können wasserlösliche Lösungsmittel zugemischt werden, wie zum Beispiel Alkohole, wie etwa Methylalkohol, Ethylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, tert-Butylalkohol, Isobutylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, Nonylalkohol und Benzylalkohol, Amide, wie etwa Dimethylformamid und Diethylacetamid, Ketone, wie etwa Aceton, N-Methylpyrrolidon und 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on.

Der Wassergehalt beträgt vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, weiter vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung.

Wenn nötig können zusätzlich geeignete Konservierungsstoffe, pH-Regler und/oder Antischaummittel gewählt und verwendet werden.

Zu den pH-Reglern gehören zum Beispiel Ammoniak, Harnstoff, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Alkalimetallsalze der Kohlensäure und Phosphorsäure, wie etwa Natriumtriphosphat und Natriumcarbonat, sowie Hydroxide von Alkalimetallen, wie etwa Natriumhydroxid.

Zu den Konservierungsmitteln oder Fungiziden zählen z. B. Phenol, Pyrrhionderivate (Omadine), Pentachlorphenol und Natriumpentachlorphenolat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylphenyl)pyridin, Alkalimetallsalze der Benzoesäure, Sorbinsäure und Dehydracetsäure sowie Benzimidazolverbindungen.

Zu den Schmiermitteln zählen z. B. Polyalkylenglykolderivate, wie etwa Polyoxyethylenlaurylether, Fettsäurerealkalisalze, nichtionische oberflächenaktive Stoffe, fluorierte oberflächenaktive Stoffe, wie etwa Perfluoralkylphosphorsäureester, sowie Polyether-modifizierte Silikone, wie etwa das Polyethylenglykoladdukt von Dimethylpolysiloxan.

Bei der erfindungsgemäßen Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten treten gewöhnlich keine Ausfällungen, Niederschläge oder Koagulationsprozesse auf. Wenn diese Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten für eine Tintenzusammensetzung für ein Tintenstrahlschreibgerät verwendet wird, verursacht diese Tintenzusammensetzung beim Durchgang durch die feinen Düsen kein Verstopfen, weil die gefärbten Harzfeinpartikel der Tinte einen Partikeldurchmesser von

1,0 µm oder weniger aufweisen und daher eine hochgradige Stabilität erreicht werden kann. Wenn die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten für Tintenzusammensetzungen für ein Schreibgerät verwendet wird, verursacht diese Tintenzusammensetzung beim Durchtritt durch eine feine Schreibspitze, wie etwa die eines Filzstifts, kein Verstopfen.

Wenn außerdem die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten gemäß der Erfindung für eine Tintenzusammensetzung für ein Tintenstrahlschreibgerät verwendet wird, wird die Farbe an den bedruckten Stellen nicht durch eine Vermischung der Farben trüb. Daher können klare Bilder erhalten werden. Außerdem tritt bei Einwirkung von Wasser oder Schweiß kein Verwischen oder Auslöschen des Bildes auf. Außerdem werden gedruckte Schriftzeichen und Ausdrücke erzeugt, die eine so ausgezeichnete Lichtechtheit besitzen, daß die Bilder selbst nach Lagerung über einen langen Zeitraum hinweg nicht schlechter werden. Wenn außerdem die Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten gemäß der Erfindung für Tintenzusammensetzungen für ein Schreibgerät verwendet wird, können geschriebene Schriftzeichen oder gezogene Linien erhalten werden, die weder verwischen noch ausgelöscht werden, bei denen keine Trübung der Farbe, die auf ein Vermischen der Farbe zurückgeht, erfolgt und die außerdem deutlich und nicht verwischt sind. Außerdem besitzen die geschriebenen Zeichen und die gezogenen Linien eine so ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit, daß sie auch bei Lagerung über einen langen Zeitraum nicht schlechter werden.

BEISPIELE

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele genauer beschrieben. Zu den jeweiligen Beispielen wurden Leistungstests gemäß den nachfolgend erläuterten Verfahren durchgeführt.

Klarheit

Die Klarheit von Schriftzeichen, die auf PPC-Kopierpapier gedruckt waren, wurde mit bloßem Auge beurteilt:

O: klar
Δ: leicht trüb
X: trüb

Verwischen

Der Grad des Verwischens von Schriftzeichen, die auf PPC-Kopierpapier gedruckt waren, wurde mit bloßem Auge beurteilt:

O: nicht verwischt
Δ: leicht verwischt
X: verwischt

Wasserbeständigkeit

Schriftzeichen, die auf PPC-Kopierpapier gedruckt waren, wurden für eine Stunde in Wasser getaucht und der Grad des Verwischens mit bloßem Auge beurteilt:

O: nicht verwischt
Δ: leicht verwischt
X: verwischt

Lichtechtheit

Schriftzeichen, die auf PPC-Kopierpapier gedruckt waren, wurden zur Bestimmung der Zeit, nach der ein Ausbleichen festzustellen war, mit einem Lichtechtheitsprüfgerät bestrahlt.

Lagerbeständigkeit

Eine mit der jeweiligen Tintenzusammensetzung gefüllte Patrone wurde zur Bestimmung der Zahl der Tage, nach der ein Drucken nicht mehr möglich war, in ein Bad mit einer konstanten Temperatur von 50°C gestellt.

Teilchendurchmesser

Der Teilchendurchmesser der in der Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel wurde mittels eines Teilchengrößenverteilungsmeßgerätes vom Laser-Diffusionstyp (Coulter Counter, Modell N4SD, hergestellt von Nikkiso Co., Ltd.) bestimmt.

Viskosität

Die Viskosität der Tintenzusammensetzung wurde mittels eines Rotationsviskosimeters vom Kornplattentyp (ELD-Typ, hergestellt von Tokyo Keiki Co., Ltd.) gemessen. Die Meßtemperatur betrug 25°C.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung der Tintenzusammensetzung wurde mit Hilfe eines Hängeplattenverfahrens bestimmt. Die Meßtemperatur betrug 25°C.

Beispiel 1

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Dann wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Methylmethacrylat, 100 g Triallylcyanurat und 200 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in drei Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den Kolben, der bei einer Temperatur von ca. 50°C gehalten wurde, zur Durchführung der Emulsionspolymerisation zugegeben. Zusätzlich wurde die Lösung 5 Stunden zur Beendigung der Polymerisation reifen gelassen. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 2,8 cP [2,8 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm [$5,0 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,14 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtehtheit und zeigte eine klare rote Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Beispiel 2

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C angehoben.

Außerdem wurde durch Mischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 100 g Styren, 200 g Methylmethacrylat, 100 g Triallylcyanurat und 100 g Methacrylsäure enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den oben beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zum Durchführen der Emulsionspolymerisation zugegeben. Außerdem wurde die Lösung zur Beendigung der Polymerisation 5 Stunden reifen gelassen. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtehtheit, zeigte eine klare blaue Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Vergleichsbeispiel 1

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß 500 g Methylmethacrylat als einziges Monomer anstelle der 500 g Monomergemisch verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung besaß eine Viskosität von 9,6 cP [9,6 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 42 dyn/cm [$4,2 \times 10^{-4}$ N/cm] und war nicht klar. Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,34 µm.

Vergleichsbeispiel 2

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß 500 g eines Monomergemisches, das 300 g Methylmethacrylat und 200 g Triallylcyanurat enthielt, anstelle der 500 g des Monomergemisches aus Beispiel 1 verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung besaß eine Viskosität von 13,1 cP [13,1 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 36 dyn/cm ($3,6 \times 10^{-4}$ N/cm) und war nicht klar. Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen roten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,56 µm.

Vergleichsbeispiel 3

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Anschließend wurden zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis 5 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 1000 g Propylenglykol und 3000 g destilliertes Wasser zugegeben und die Lösung zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 4

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde durch Vermischen von 25 g wasserlöslichem Acrylharz ("JON-CRYL 61J (Feststoffgehalt: 30%), hergestellt von Johnson Polymer Co., Ltd.), 2 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 10 g Propylenglykol und 63 g destilliertem Wasser und durch einstündiges Rühren zum Lösen erhalten.

Vergleichsbeispiel 5

Eine blaue Tintenzusammensetzung wurde durch Vermischen von 1 g wasserlöslichem blauen Farbstoff ("AIZEN VICTORIA PURE BLUE BOH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 10 g Propylenglykol und 89 g destilliertem Wasser und durch einstündiges Rühren zum Lösen erhalten.

Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Nr.	Beispiel		Vergleichsbeispiel				
	1	2	1	2	3	4	5
Klarheit	O	O	X	X	X	Δ	X
Verwischen	O	O	Δ	Δ	Δ	Δ	X
Wasserbeständigkeit	O	O	X	X	X	Δ	X
Lichtechtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	≤ 10	≤ 10	≤ 10	20	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45*	45*	45*	≥ 180	≥ 180

* verfestigt

Beispiel 3

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 250 g destilliertem Wasser beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 60°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Methylmethacrylat, 100 g Methacrylonitril und 200 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, durch weiteres Zumischen und Dispergieren von 250 g destilliertem Wasser und 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) unter Rühren und durch anschließendes Lösen von 3 g Ammoniumpersulfat eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 60°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,2 cP [3,2 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 51 dyn/cm [$5,1 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,16 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit, zeigte eine klare rote Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Beispiel 4

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 250 g destilliertem Wasser beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 250 g destilliertem Wasser und 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) mit 500 g eines Monomergemisches, das 100 g Styren, 200 g Methylmethacrylat, 100 g Methacrylonitril und 100 g Methacrylsäure enthielt, unter Rühren und durch anschließendes Lösen von 3 g Ammoniumpersulfat eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit mit gefärbten Harzfeinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm ($5,0 \times 10^{-4}$ N/cm) erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,14 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit, zeigte eine klare blaue Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Vergleichsbeispiel 6

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 3 hergestellt, außer daß 500 g ein Monomergemisches, das 300 g Methylmethacrylat und 200 g Methacrylonitril enthielt, anstelle der 500 g des Monomergemisches aus Beispiel 3 verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung hatte eine Viskosität von 10,5 cP (10,5 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 37 dyn/cm [$3,7 \times 10^{-4}$ N/cm] und war nicht klar.

Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen roten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,44 µm.

Vergleichsbeispiel 7

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit nicht gefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 3 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Danach wurden 5 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 1000 g Propylenglykol und 3000 g destilliertes Wasser zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis zugegeben und die Lösung zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Tabelle 2

Nr.	Beispiel		Vergleichsbeispiel	
	3	4	6	7
Klarheit	O	O	X	X
Verwischen	O	O	Δ	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	X	X
Lichtechtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	≤ 10	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45*	45*

* verfestigt

Beispiel 5

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 250 g destilliertem Wasser beschickt. Anschließend wurde die Innentempera- 5
tur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 60°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 250 g Methylmethacrylat und 250 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubis- 10
hi Rayon Co., Ltd.), durch weiteres Mischen und Dispergieren von 250 g destilliertem Wasser und 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.), unter Rühren und durch anschließendes Lösen von 3 g Ammoniumpersulfat eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 60°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten 15
erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 2,8 cP [2,8 mPa·s] und einer 20
Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikeln hatten einen Teilchen-
durchmesser von 0,12 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und zeigte eine klare rote Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat. 25

Beispiel 6

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein 30
heißes Wasserbad gestellt und mit 250 g destilliertem Wasser beschickt. Anschließend wurde die Innentempera-
tur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 25 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 250 g destilliertem Wasser und 30 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) mit 500 g eines Mono- 35
mergemisches, das 200 g Styren, 200 g Methylmethacrylat und 100 g Methacrylsäure enthielt, unter Rühren und
weiter durch Lösen von 3 g Ammoniumpersulfat eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten 40
erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,2 cP [3,2 mPa·s] und einer 45
Oberflächenspannung von 49 dyn/cm [$4,9 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchen-
durchmesser von 0,15 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und eine klare blaue Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat. 50

Vergleichsbeispiel 8

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in
Beispiel 5 erhalten, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde. 55

Anschließend wurden 5 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis zugegeben und diese zur Homogenität gerührt. Hierdurch wurde eine rote 60
Tintenzusammensetzung erhalten.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt. 65

Tabelle 3

Nr.	Beispiel		Ver- gleichs- beispiel
	5	6	8
Verwischen	O	O	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	X
Lichtecktheit (Stunden)	≥ 30	≥ 30	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45 (verfestigt)

Beispiel 7

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 250 g destilliertem Wasser beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 60°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, bestehend aus 150 g Methylmethacrylat, 150 g Trifluorethylmethacrylat ("Acryl Ester 3FE", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) und 200 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), durch weiteres Mischen und Dispergieren von 250 g destilliertem Wasser und 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) unter Rühren und weiter durch Lösen von 3 g Ammoniumpersulfat eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 60°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,14 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtecktheit, zeigte eine klare rote Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Beispiel 8

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 250 g destilliertem Wasser beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 25 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 250 g destilliertem Wasser und 30 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) mit 500 g eines Monomergemisches, das 100 g Styren, 200 g Methylmethacrylat, 100 g Heptadecafluordecylmethacrylat und 100 g Methacrylsäure enthielt, unter Rühren und weiter durch Auflösen von 3 g Ammoniumpersulfat eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 2,9 cP [2,9 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm [$5,0 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtecktheit, zeigte eine klare blaue Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Vergleichsbeispiel 9

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, außer daß 300 g Methylmethacrylat und 200 g Trifluorethylmethacrylat (Acryl Ester 3FE) anstelle der 500 g des Monomergemisches aus Beispiel 7 verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung hatte eine Viskosität von 10,1 cP [10,1 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 38 dyn/cm [$3,8 \times 10^{-4}$ N/cm] und war nicht klar. Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen roten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,40 µm.

Vergleichsbeispiel 10

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Anschließend wurden zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis 2 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 1000 g Propylenglykol und 3000 g destilliertes Wasser zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4

	Beispiel		Vergleichsbeispiel	
Nr.	7	8	9	10
Klarheit	O	O	X	X
Verwischen	O	O	Δ	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	X	X
Lichtechtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	≤ 10	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45*	45*

* verfestigt

Beispiel 9

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff (Adekalia Soap SE-10N, hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 80°C erhöht.

Außerdem wurde durch Lösen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) in 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Methylmethacrylat, 100 g Triäthylcyanurat und 200 g 2-Methacryloyloxyethylhexahydrophthalat (Acryl Ester HH mit einer Wasserlöslichkeit von 3,40 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 80°C gehaltenen Kolben zugegeben. Außerdem wurde die Lösung zur Beendigung der Polymerisation 5 Stunden reifen gelassen. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 2,9 cP [2,9 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm [$5,0 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die rote Tintenzusammensetzung zeigte eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und eine klare rote Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Beispiel 10

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein

heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff (Latemul S-180A, hergestellt von Kao Corporation) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 60°C erhöht.

Außerdem wurde durch Lösen von 50 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) in 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Styren, 100 g Triallylcyanurat und 200 g 2-Methacryloyloxyethylphthalat (Acryl Ester PA mit einer Wasserlöslichkeit von 0,08 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthält, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 60°C gehaltenen Kolben zugegeben. Außerdem wurde die Lösung zur Beendigung der Polymerisation 5 Stunden reifen gelassen. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,12 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung zeigte eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und eine klare blaue Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Vergleichsbeispiel 11

Eine Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 9 hergestellt, außer daß 200 g Methacrylsäure (Wasserlöslichkeit = ∞) anstelle der 200 g 2-Methacryloyloxyethylhexahydrophthalat verwendet wurden. Dabei trat jedoch während dem Herstellen der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten ein Verfestigen ein, weshalb keine Tintenzusammensetzung hergestellt werden konnte.

Vergleichsbeispiel 12

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 9 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Anschließend wurden 10 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt.

Tabelle 5

	Beispiel		Vergleichsbeispiel	
Nr.	9	10	11	12
Klarheit	O	O	-	X
Verwischen	O	O	-	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	-	X
Lichtechtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	-	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	-	45*

* verfestigt

In den nachfolgend beschriebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die Messungen gemäß den folgenden Verfahren durchgeführt. Teilchendurchmesser, Viskosität und Oberflächenspannung wurden mittels der zuvor beschriebenen Verfahren bestimmt.

Klarheit

Die Schärfe von auf Schreibpapier geschriebenen Schriftzeichen wurde mit bloßem Auge beurteilt:

O: klar

Δ: leicht trüb

X: trüb

Verwischen

Der Grad des Verwischens von auf Schreibpapier geschriebenen Schriftzeichen wurde mit bloßem Auge beurteilt: 5

O: nicht verwischt
 Δ: leicht verwischt
 X: verwischt

10

Wasserbeständigkeit

Auf Schreibpapier geschriebene Schriftzeichen wurden für eine Stunde in Wasser getaucht und der Grad des Verwischens mit bloßem Auge beurteilt: 15

O: nicht verwischt
 Δ: leicht verwischt
 X: verwischt

20

Lichtechtheit

Auf Schreibpapier geschriebene Schriftzeichen wurden zur Bestimmung der Zeit, nach der ein Ausbleichen festzustellen war, mit einem Lichtechtheitsprüfgerät bestrahlt. 25

Lagerbeständigkeit

Ein mit der jeweiligen Tintenzusammensetzung gefüllter Zeichenstift auf Wasserbasis wurde in ein Bad mit einer konstanten Temperatur von 50°C gelegt und die Zahl der Tage bestimmt, nach denen mit diesem Stift nicht mehr geschrieben werden konnte. 30

Beispiel 11

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht. 35

Außerdem wurde durch Vermischen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Methylmethacrylat, 100 g Triallylcyanurat und 200 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, eine Lösung hergestellt. 40

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zur Durchführung der Emulsionspolymerisation zugegeben. Anschließend wurde die Lösung 5 Stunden zur Beendigung der Polymerisation reifen gelassen. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten. 45

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 2,8 cP [2,8 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm ($5,0 \times 10^{-4}$ N/cm) erhalten wurde. 50

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,14 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und zeigte eine klare rote Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Beispiel 12

55

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zur Beschickung des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht. 60

Außerdem wurde durch Vermischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 100 g Styren, 200 g Methylmethacrylat, 100 g Triallylcyanurat und 100 g Methacrylsäure enthielt, eine Lösung hergestellt. 65

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zur Durchführung der Emulsionspolymerisation zugegeben. Anschließend wurde die Lösung zur Beendigung der Polymerisation 5 Stunden reifen gelassen,

wodurch eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten wurde.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und zeigte eine klare blaue Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Vergleichsbeispiel 13

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, außer daß 500 g Methylmethacrylat als einziges Monomer anstelle der 500 g des Monomergemisches aus Beispiel 11 verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung hatte eine Viskosität von 9,6 cP [9,6 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 42 dyn/cm [$4,2 \times 10^{-4}$ N/cm] und war nicht klar. Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,34 µm.

Vergleichsbeispiel 14

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, außer daß 500 g eines Monomergemisches, das 300 g Methylmethacrylat und 200 g Triallylcyanurat enthielt, anstelle der 500 g des Monomergemisches aus Beispiel 11 verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung hatte eine Viskosität von 13,1 cP [13,1 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 36 dyn/cm [$3,6 \times 10^{-4}$ N/cm] und war nicht klar. Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen roten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,56 µm.

Vergleichsbeispiel 15

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 11 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Danach wurden 5 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 1000 g Propylenglykol und 3000 g destilliertes Wasser zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 16

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde durch Vermischen von 25 g wasserlöslichem Acrylharz ("JON-CRYL 6 IJ" (Feststoffgehalt: 30%)), hergestellt von Johnson Polymer Co., Ltd.), 2 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 10 g Propylenglykol und 63 g destilliertem Wasser und durch einstündiges Rühren zum Lösen erhalten.

Vergleichsbeispiel 17

Eine blaue Tintenzusammensetzung wurde durch Vermischen von 1 g wasserlöslichem blauen Farbstoff ("AIZEN VICTORIA PURE BLUE BOH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 10 g Propylenglykol und 89 g destilliertem Wasser und durch einstündiges Rühren zum Lösen erhalten.

Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 6 gezeigt.

Tabelle 6

Nr.	Beispiel		Vergleichsbeispiel				
	11	12	13	14	15	16	17
Klarheit	O	O	X	X	X	Δ	X
Verwischen	O	O	Δ	Δ	Δ	Δ	X
Wasserbeständigkeit	O	O	X	X	X	Δ	X
Lichtechtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	≤ 10	≤ 10	≤ 10	20	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45**	45**	45**	≥ 180	≥ 180

** nicht schreibfähig

Beispiel 13

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Methylmethacrylat, 100 g Methacrylonitril und 200 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm [$5,0 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,14 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit, zeigte eine klare rote Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Beispiel 14

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 100 g Styren, 200 g Methylmethacrylat, 100 g Methacrylonitril und 100 g Methacrylsäure enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 2,8 cP [2,8 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit, zeigte eine klare blaue Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Vergleichsbeispiel 18

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 13 hergestellt, außer daß 500 g eines Monomergemisches, das 300 g Methylmethacrylat und 200 g Methacrylonitril enthielt, anstelle der 500 g des Monomergemisches aus Beispiel 13 verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung hatte eine Viskosität von 9,1 cP [9,1 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 38 dyn/cm [$3,8 \times 10^{-4}$ N/cm] und war nicht klar. Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen roten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,45 µm.

Vergleichsbeispiel 19

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 13 erhalten, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Anschließend wurden 5 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 1000 g Propylenglykol und 3000 g destilliertes Wasser zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7 gezeigt.

Tabelle 7

	Beispiel		Vergleichsbeispiel	
Nr.	13	14	18	19
Klarheit	O	O	X	X
Verwischen	O	O	Δ	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	X	X
Lichteichtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	≤ 10	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45**	45**

** nicht schreibfähig

Beispiel 15

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 250 g Methylmethacrylat und 250 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit Harzfeinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung für ein Schreibgerät mit einer Viskosität von 2,9 cP [2,9 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in dieser roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichteichtheit und zeigte eine klare rote Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Beispiel 16

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff

("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Styren, 200 g Methylmethacrylat und 100 g Methacrylsäure enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit Harzfeinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung für ein Schreibgerät mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm [$5,0 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in dieser blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,14 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und zeigte eine klare blaue Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Vergleichsbeispiel 20

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 15 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Anschließend wurden 5 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis vermischt. Außerdem wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Lösung zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8

Nr.	Beispiel		Vergleichs- beispiel
	15	16	20
Verwischen	O	O	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	X
Lichtechtheit (Stunden)	≥ 30	≥ 30	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45**

** nicht schreibfähig

Beispiel 17

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Adekalia Soap SE-10N", hergestellt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 150 g Methylmethacrylat, 150 g Trifluorethylmethacrylat ("Acryl Ester 3FE", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) und 200 g 2-Methacryloyloxyethylsuccinat ("Acryl Ester SA", hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit Harzfeinpartikeln wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung für ein Schreibgerät mit einer Viskosität von 2,9 cP [2,9 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in dieser roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die rote Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit, zeigte eine klare rote Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Beispiel 18

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff ("Latemul S-180", hergestellt von Kao Corporation) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 50°C erhöht.

Außerdem wurde durch Vermischen von 30 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) mit 500 g eines Monomergemisches, das 100 g Styren, 200 g Methylmethacrylat, 100 g Heptadecafluordecylmethacrylat und 100 g Methacrylsäure enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 50°C gehaltenen Kolben zugegeben und die Polymerisation nach 5 Stunden beendet. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit Harzfeinpartikel wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol gegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung für ein Schreibgerät mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm [$5,0 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in dieser blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,12 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung besaß eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtehtheit, zeigte eine klare blaue Farbe und verursachte kein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen.

Vergleichsbeispiel 21

Eine rote Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 17 hergestellt, außer daß 300 g Methylmethacrylat und 200 g Trifluorethylmethacrylat (Acryl Ester 3FE) anstelle der 500 g des Monomergemisches aus Beispiel 17 verwendet wurden.

Die so erhaltene Tintenzusammensetzung hatte eine Viskosität von 10,1 cP [10,1 mPa·s] und eine Oberflächenspannung von 38 dyn/cm [$3,8 \times 10^{-4}$ N/cm] und war nicht klar. Die in der Tintenzusammensetzung enthaltenen roten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,40 µm.

Vergleichsbeispiel 22

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 17 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Anschließend wurden 5 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis zugegeben und die Lösung zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9

	Beispiel		Vergleichsbeispiel	
Nr.	17	18	21	22
Klarheit	O	O	X	X
Verwischen	O	O	Δ	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	X	X
Lichtehtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	≤ 10	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	45**	45**

** nicht schreibfähig

Beispiel 19

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 50 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff (Adekalia Soap SE-10N, hergest. lt von Asahi Denka Ind. Co., Ltd.) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt.

Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 80°C erhöht.

Außerdem wurde durch Lösen von 40 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN CATHILON RED BLH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) in 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Methylmethacrylat, 100 g Triallylcyanurat und 200 g 2-Methacryloyloxyethylhexahydrophthalat enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 80°C gehaltenen Kolben zugegeben. Außerdem wurde die Lösung zur Beendigung der Polymerisation 5 Stunden reifen gelassen. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 2,9 cP (2,9 mPa·s) und einer Oberflächenspannung von 50 dyn/cm [$5,0 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der roten Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,13 µm. Die rote Tintenzusammensetzung zeigte eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und eine klare rote Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Beispiel 20

Ein Zweiliterkolben, ausgestattet mit einem Rührer, einem Rückflußkühler, einem Thermometer, einem Rohr zum Einleiten von Stickstoffgas und einem 1000 ml Scheidetrichter zum Beschicken des Monomers, wurde in ein heißes Wasserbad gestellt und mit 500 g destilliertem Wasser, 40 g polymerisierbarem oberflächenaktiven Stoff (Latemul S-180A, hergestellt von Kao Corporation) und 3 g Ammoniumpersulfat beschickt. Anschließend wurde die Innentemperatur bei gleichzeitigem Einleiten von Stickstoffgas auf 60°C erhöht.

Außerdem wurde durch Lösen von 50 g wasserlöslichem basischen Farbstoff ("AIZEN PURE BLUE 5GH 200%", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.) in 500 g eines Monomergemisches, das 200 g Styren, 100 g Triallylcyanurat und 200 g 2-Methacryloyloxyethylphthalat (Acryl Ester PA mit einer Wasserlöslichkeit von 0,08 Gew.-%, hergestellt von Mitsubishi Rayon Co., Ltd.) enthielt, eine Lösung hergestellt.

Die so hergestellte Lösung wurde in 3 Stunden unter Rühren über den zuvor beschriebenen Scheidetrichter in den bei einer Temperatur von ca. 60°C gehaltenen Kolben gegeben. Nachfolgend wurde die Lösung zur Beendigung der Polymerisation 5 Stunden reifen gelassen. Hierdurch wurde eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten erhalten.

Zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten wurden 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine blaue Tintenzusammensetzung mit einer Viskosität von 3,0 cP [3,0 mPa·s] und einer Oberflächenspannung von 52 dyn/cm [$5,2 \times 10^{-4}$ N/cm] erhalten wurde.

Die in der blauen Tintenzusammensetzung enthaltenen gefärbten Harzfeinpartikel hatten einen Teilchendurchmesser von 0,12 µm. Die blaue Tintenzusammensetzung zeigte eine ausgezeichnete Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit und eine klare blaue Farbe, ohne daß ein Verwischen, Verstopfen oder Verklumpen auftrat.

Vergleichsbeispiel 23

Eine Tintenzusammensetzung wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 19 hergestellt, außer daß 200 g Methacrylsäure (Wasserlöslichkeit = ∞) anstelle der 200 g 2-Methacryloyloxyethylhexahydrophthalat verwendet wurden. Während der Herstellung der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Feinpartikeln für Tinten trat jedoch eine Verfestigung ein, weshalb keine Tintenzusammensetzung erhalten werden konnte.

Vergleichsbeispiel 24

Eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit ungefärbten Harzfeinpartikeln wurde in gleicher Weise wie in Beispiel 19 hergestellt, außer daß kein wasserlöslicher basischer Farbstoff eingesetzt wurde.

Anschließend wurden 10 g wasserlöslicher basischer Farbstoff ("AIZEN CATHILON PINK FGH", hergestellt von Hodogaya Chemical Ind. Co., Ltd.), 3000 g destilliertes Wasser und 1000 g Propylenglykol zu dieser Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis zugegeben und die Dispersionsflüssigkeit zur Homogenität gerührt, wodurch eine rote Tintenzusammensetzung erhalten wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 gezeigt.

Tabelle 10

Nr.	Beispiel		Vergleichsbeispiel	
	19	20	23	24
Klarheit	O	O	-	X
Verwischen	O	O	--	Δ
Wasserbeständigkeit	O	O	-	X
Lichtechtheit (Stunden)	≥ 50	≥ 50	-	≤ 10
Lagerbeständigkeit (Tage)	≥ 180	≥ 180	-	45**

** nicht schreibfähig

Patentansprüche

1. Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis, herstellbar durch Emulsionspolymerisation eines Vinylmonomers, das eine saure funktionelle Gruppe besitzt und in dem ein wasserlöslicher basischer Farbstoff gelöst ist, in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes.
2. Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis, herstellbar durch
Lösen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffes in einem Vinylmonomergemisch, das 5 bis 90 Gew.-% eines Vinylmonomers, das eine Carboxygruppe als saure funktionelle Gruppe besitzt und eine Wasserlöslichkeit von 10 Gew.-% oder geringer aufweist, enthält, und
Emulsionspolymerisation dieses Vinylmonomergemisches in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes.
3. Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis, herstellbar durch
Lösen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffes in einem Vinylmonomergemisch, das ein Vinylmonomer, das eine saure funktionelle Gruppe besitzt, und ein Vinylmonomer, das mindestens einen Substituenten ausgewählt aus Cyangruppen, Triazinringen und Fluorgruppen besitzt, enthält, und
Emulsionspolymerisation dieses Vinylmonomergemisches in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes.
4. Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis, herstellbar durch
Lösen eines wasserlöslichen basischen Farbstoffes in einem Vinylmonomergemisch, das 5 bis 90 Gew.-% eines Vinylmonomers, das eine Carboxygruppe als saure funktionelle Gruppe besitzt und eine Wasserlöslichkeit von 10 Gew.-% oder geringer aufweist, und ein Vinylmonomer, das mindestens einen Substituenten ausgewählt aus Cyangruppen, Triazinringen und Fluorgruppen besitzt, enthält, und
Emulsionspolymerisation dieses Vinylmonomergemisches in Gegenwart eines polymerisierbaren oberflächenaktiven Stoffes.
5. Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis, die eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und Wasser enthält.
6. Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis gemäß Anspruch 5, bei der der Anteil der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis, angegeben als Harzfeststoffgehalt, 3 bis 30 Gew.-%, der Gehalt an wasserlöslichem organischem Lösungsmittel 5 bis 80 Gew.-% und der Wassergehalt 30 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung, beträgt.
7. Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Schreibgerät, die eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und Wasser enthält.
8. Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Schreibgerät gemäß Anspruch 7, bei der der Anteil der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis, angegeben als Harzfeststoffgehalt, 3 bis 30 Gew.-%, der Gehalt an wasserlöslichem organischem Lösungsmittel 5 bis 80 Gew.-% und der Wassergehalt 30 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung, beträgt.
9. Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Tintenstrahlenschreibgerät, die eine Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis gemäß mindestens einem der

Ansprüche 1 bis 4, ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel und Wasser enthält.

10. Tintenzusammensetzung auf Wasserbasis für ein Tintenstrahlschreibgerät gemäß Anspruch 9, bei der der Anteil der Dispersionsflüssigkeit auf Wasserbasis mit gefärbten Harzfeinpartikeln für Tinten auf Wasserbasis, angegeben als Harzfeststoffgehalt, 3 bis 30 Gew.-%, der Gehalt an wasserlöslichem organischem Lösungsmittel 5 bis 80 Gew.-% und der Wassergehalt 30 bis 90 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung, beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -